

Curable resinous composition comprising epoxy resin and silicon-containing elastomeric polymer

Número de patente: US4657986

Fecha de publicación: 1987-04-14

Inventor(es): ISAYAMA KATSUHIKO (JP); HIROSE TOSHIKUMI (JP); IWABARA TAKAHISA (JP); KAWAKUBO FUMIO (JP)

Solicitante(s):: KANEKA FUCHI CHEMICAL IND (JP)

Número de publicación: JP61268720

Número de solicitud: US19850812378 19851223

Número(s) de prioridad: JP19840281099 19841226

Clasificación CIP:

Clasificación CE: C08G59/40B6, C08L43/04, C08L63/00

Equivalentes: CA1235245, DE3584007D, EP0186191, A3, B1, JP1727750C, JP3031726B

Resumen

A curable resinous composition comprising: (A) an organic elastomeric polymer having at least one silicon-containing reactive group in a molecule, (B) an epoxy resin, (C) a silicone compound having a silicon-containing group and a functional group reactive with an epoxy group, and (D) a curing agent for the epoxy resin, wherein said silicon-containing reactive group is a group of the formula:  (I)
wherein X is a hydroxyl group or a hydrolyzable group, R1 is a monovalent hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms or an organosiloxy group, "a" is 0, 1, 2, or 3, "b" is 0, 1 or 2 provided that the total of "a" and "b" is at least 1, and "m" is 0 or an integer of 1 to 18, a weight ratio of (A) to (B) being from 1:100 to 100:1 and a weight ratio of (A)+(B) to (C) being from 100:0.1 to 100:20.

Datos proporcionados por la base de datos de esp@cenet test - I2

⑪公開特許公報(A)

昭61-268720

⑤Int.Cl.

C 08 G 59/18

C 08 L 63/00

識別記号

N J J

N K Q

N J R

庁内整理番号

A-6946-4J

B-6946-4J

C-6946-4J

④公開 昭和61年(1986)11月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全15頁)

②発明の名称 硬化性樹脂組成物

②特願 昭60-296313

②出願 昭60(1985)12月25日

優先権主張

③昭59(1984)12月26日③日本(JP)③特願 昭59-281099

②発明者	諫山 克彦	神戸市北区筑紫が丘4-8-7
②発明者	広瀬 俊文	神戸市須磨区神の谷7-2-3
②発明者	岩原 孝尚	神戸市垂水区東垂水町字流田712-1 市営東垂水住宅5-304号
②発明者	川久保 文夫	神戸市須磨区西落合6-1番68-404号
②出願人	鐘淵化学工業株式会社	大阪市北区中之島3丁目2番4号
②代理人	弁理士 朝日奈 宗太	外1名

月 日 月

1 発明の名称

硬化性樹脂組成物

2 特許請求の範囲

1 (A)分子中に少なくとも1つの反応性ケイ素基を含有するゴム系有機重合体

○エポキシ樹脂

○エポキシ基と反応しうる官能基と反応性ケイ素基と分子中に含有するシリコン化合物

を有効成分として含有し、(A)成分/(B)成分が1/100~100/1(重量比)であり、((A)成分+(B)成分)/(C)成分が100/0.1~100/20(重量比)であることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

2 (A)成分および(B)成分中の反応性ケイ素基がアルコキシリル基である特許請求の範囲第1項記載の硬化性樹脂組成物。

3 (A)成分のゴム系有機重合体主鎖が、一般式: $-R-O-$ (式中、Rは炭素数2~4の2価のアルキレン基を表す)で示される繰り返し単位を有するポリエーテルである特許請求の範囲第1項記載の硬化性樹脂組成物。

4 (A)成分のゴム系有機重合体主鎖が、アクリル酸エステル重合体またはアクリル酸エステルと酢酸ビニル、アクリロニトリル、ステレン、エチレンとの共重合体である特許請求の範囲第1項記載の硬化性樹脂組成物。

5 (A)成分のゴム系有機重合体主鎖が、ポリエーテルの存在下でビニルモノマーを重合させてえられた重合体または共重合体である特許請求の範囲第1項記載の硬化性樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、分子中に少なくとも1つの反応性ケイ素基を含有するゴム系有機重合体、エポキシ樹脂およびエポキシ基と反応しうる官能基と

反応性ケイ素基とを分子中に含有するシリコン化合物とからなる、可換性、耐溶性、油抵抗性、強度などの改善された硬化物をりえる硬化性樹脂成形物に関するもの。

[従来の技術]

従来、エポキシ樹脂は、各種成形材料、接着剤、塗料、合板、積層品などの幅広い用途に使用されているが、これらの用途に共通する問題として、硬化物が脆く、また接着剤などに使用したばあい柔軟強度が小さいという弱点がある。

一方、反応性ケイ素基を有するゴム系有機重合体は、常温でも硬化し、ゴム弾性体になるという興味ある特性を有しているが、通常硬化物の強度が小さいという弱点を有しており、用途が制限されている。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明は、前述のこととエポキシ樹脂硬化物の脆さおよび反応性ケイ素基を有するゴム系有機重合体硬化物の強度不足を改善するためになされたものである。

[実施例]

本発明に使用される成分である分子中に少なくとも1つの反応性ケイ素基を含有するゴム系有機重合体の骨格をなす重合体としては、たとえばプロピレンオキシド、エチレンオキシド、テトラヒドロフランなどの環状エーテルの重合でえられるポリエーテル系;アジビン酸などの2塩基酸とグリコールとの縮合またはラクトン類の開環重合でえられるポリエステル系;エチレン-ブロビレン共重合体系;ポリイソブチレンまたはイソブチレンとイソブレンなどとの共重合体系;ポリクロロブレン;ポリイソブレンまたはイソブレンとブタジエン、ステレン、アクリロニトリルなどとの共重合体系;ポリブタジエンまたはブタジニンとステレン、アクリロニトリルなどとの共重合体系;ポリイソブレン、ポリブタジエンまたはイソブレンとブタジエンとの共重合体を水素添加してえられるポリオレフィン系;エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのモノマーをラジカル重合してえられ

[問題点を解決するための手段]

本発明は、エポキシ基と反応しうる官能基と反応性ケイ素基とを分子中に含有するシリコン化合物を、エポキシ樹脂と反応性ケイ素基を有するゴム系有機重合体とからなる系に添加して硬化すると、エポキシ樹脂硬化物の脆さおよび反応性ケイ素基を有するゴム系有機重合体硬化物の強度不足という欠点を大巾に改善しうることを見出したことにもとづきなされたものであつて、

分子中に少なくとも1つの反応性ケイ素基を含有するゴム系有機重合体

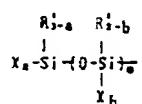
[エポキシ樹脂]

エポキシ基と反応しうる官能基と反応性ケイ素基とを分子中に含有するシリコン化合物を有効成分として含有し、(A)成分/(B)成分が1/100~100/1(重量比)であり、((A)成分+(B)成分)/(C)成分が100/0.1~100/20(重量比)であることを特徴とする硬化性樹脂成形物に関するもの。

るポリアクリル酸エステルまたは前記アクリル酸エステルと酢酸ビニル、アクリロニトリル、ステレン、エチレンなどとの共重合体系;本発明に用いるゴム系有機重合体中でビニルモノマーを重合してえられるグラフト重合体系;ポリカルファイト系などの重合体があげられる。これらのうちではポリプロピレンオキシド系ポリエーテルなどの一般式:-R-O-(式中、Rは炭素数2~4の2箇のアルキレン基を表わす)で示される繰り返し単位を有するポリエーテル、ポリプロピレンオキシドなどのポリエーテルの存在下でアクリル酸エステル、ステレン、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどのビニルモノマーを重合させてえられるグラフト重合体などの重合体または共重合体、ポリアクリル酸アルキルエステルまたはアクリル酸アルキルエステルと酢酸ビニル、アクリロニトリル、ステレン、エチレンなどとの共重合体が、反応性ケイ素基を分子導末に導入させやすく、また無溶剤で使

状重合体を製造しやすいなどの点から好ましい。耐水性がよく、安価であり、また吸湿性として取扱い易いという点からとくにポリプロピレンオキシドが好ましい。

本発明にいう反応性ケイ素基とは、加水分解性基や水酸基が結合しているケイ素原子を含有するシラノール結合反応により架橋可能な基であり、代表的には



(式中、Xはヒドロキシル基あるいは加水分解性基、R¹は炭素数1~20の1価の炭化水素基あるいはR²Si-O-(R²は炭素数1~20の1価の炭化水素基)で示されるトリオルガノシロキシ基、aは0,1,2または3の整数、bは0,1または2の整数で、1≤a+b、aは0または1~18の整数を示す)で示される基である。Xが加水分解性基であるばあいには、該反応性ケイ素基はシラノール結合触媒の存在下あるいは非存在下で水分

により加水分解反応およびシラノール結合反応をおこし架橋する。Xが水酸基であるばあいには、該反応性ケイ素基はシラノール結合触媒の存在下あるいは非存在下でシラノール結合反応をおこし架橋する。

加水分解性基の具体例としては、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、加水分解性がマイルドであり、取扱い易いといふ点からアルコキシ基がとくに好ましい。該加水分解性基は、1個のケイ素原子に1~3個の範囲で結合しうる。

前記反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子のばあいには、20個のものまでであれば自由に使用しうる。

反応性ケイ素基の中では



(式中、X、R¹は上記と同じ、cは1,2または3の整数)で表わされる基が経済的な理由から好ましい。

反応性ケイ素基はゴム系有機重合体主鎖と化学的に結合している。反応性ケイ素基とゴム系重合体主鎖間の結合において、三Si-O-C三結合のような結合があることは水分による結合の開裂がありうるため望ましくはない。反応性ケイ素基中、ゴム系重合体主鎖に最も近いケイ素原子は三Si-O-C三結合で結合されていることが好ましい。

反応性ケイ素基をゴム系有機重合体中に導入する方法としては、たとえば以下の方法があげられる。

- (1) ピニルトリアルコキシラン、メタクリロイルオキシプロビルノチルジアルコキシラン、メタクリロイルオキシプロビルトリアルコキシランなどのような共重合可能な不飽和

和基と反応性ケイ素基とを分子中に有するモノマーをエチレン、プロピレン、イソブチレン、クロロブレン、イソブレン、ブタジエン、アクリル酸エステルなどの重合性モノマーと共に重合させたり、アグリシドキシプロピルトリメトキシラン、アグリシドキシプロピルメチルシメトキシランなどのような共重合可能なエポキシ基および反応性ケイ素基を分子中に有するモノマーをプロピレンオキシドまたはエチレンオキシドなどと共重合させる方法。

これらの方針により、分子鎖間に反応性ケイ素基を導入することができる。

- (2) ラジカル重合において連鎖移動反応をおこしするメルカプトプロピルトリアルコキシラン、メルカプトプロピルメチルジアルコキシランなどのようなメルカプト基やジスルフィド基などと反応性ケイ素基とを分子中に有する化合物を連鎖移動剤として使用してラジカル重合性モノマーを重合させる方法。

④ アゾビス-2-(6-メチルジエトキシシリル-2-シアノヘキサン)などのような反応性ケイ素高を含有するアゾ系または過酸化物系開始剤を使用してラジカル重合性モノマーを重合させる方法。

(2), (3)の方法では反応性ケイ素基が重合体分子末端に導入される。

(4) 重合体の側鎖および(または)末端に水酸基、カルボキシル基、メルカブト基、エポキシ基、イソシアネート基などの官能基(以下、Y官能基という)を有する重合体を使用し、該Y官能基と反応しうるY⁻官能基を分子中に含有し、かつ反応性ケイ素基を有する化合物をY官能基と反応させる方法。

具体的な反応例を下記表に示すがこれらに
限定されるものではない。

[以下余白]

とくに、表において出発原料および中间原料として使用されるY官能基を有する重合体としては、ポリプロピレンポリオール、ポリエチレンポリオール、ポリテトラメチレンジオールなどのような主鎖が本質的に-R-O-(式中、Rは炭素数2~4の2個のアルキレン基を表わす)で示される繰返し単位からなるポリエーテルポリオール類;アジビン酸などの2塩基酸とグリコールとの組合またはラクトン酸の開環重合でえられるポリエステルポリオール類;ポリイソブチレンのポリオールまたはポリカルボン酸類;ポリブタジエンまたはアセチレンとステレン、アクリロニトリルなどとの共重合体のポリオールまたはポリカルボン酸類;ポリイソブレンまたはポリブタジエンを水素添加してえられるポリオレフィンのポリオール類;前記ポリオールまたはポリカルボン酸とポリイソシアネートとを反応させてえられるイソシアネート官能基含有重合体類;前記ポリオール類をビニル型不飽和基含有ハロゲン化合物などと反応させて

えられるビニル型不飽和基含有重合体類などがとくに好ましく、さらにY官能基が重合体分子末端にあるのがより好ましい。

前記Y'官能基を有するケイ素化合物としては、ア-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、ア-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、ア-アミノプロピルトリエトキシシランなどのようなアミノ基含有シラン類;ア-メルカブトプロピルトリメトキシシラン、ア-メルカブトプロピルメチルジメトキシシランなどのようなメルカブト基含有シラン類;ア-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、B-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのようなエポキシシラン類;ビニルトリエトキシシラン、ア-イタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、ア-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどのようなビニル型不飽和基含有シラン類;ア-クロロプロピルトリメトキシシランなどのような塩素原子含有シラン

類;ア-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、ア-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランなどのイソシアネート含有シラン類;メチルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、メチルクエトキシシランなどのハイドロシラン類などが具体的に例示されうるが、これらに限定されるものではない。

Y官能基を含有する重合体とY'官能基を含有するケイ素化合物との組合せにおいては、とくに(i)イソシアネート基を有する重合体とアミノ基含有シラン類またはメルカブト基含有シラン類との組合せ、(ii)ビニル型不飽和基含有重合体とハイドロシラン類との組合せが好ましい。さらに(ii)において、アリルエーテル基を分子末端に有するポリプロピレンオキシドとハイドロシラン類との組合せがとくに好ましい。(ii)においては白金系化合物などを触媒に使用してヒドロシリル化反応させることにより、ビニル基とハイドロシリル基とを反応させ、シリル基を重合体中に導入することができる。

本発明に用いる(A)成分である分子中に少なくとも1個、好ましくは1,2~6個の反応性ケイ素基を有するゴム系有機重合体の分子量としては、500~50000程度、とくに1000~20000程度の液状体が取扱い易いという面からとくに好ましい。前記分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると、硬化が不充分になつたりして改質効果がはっきりとでない。

水酸基がついたケイ素原子を有する反応性ケイ素含有重合体は加水分解性基がついたケイ素原子を有する反応性ケイ素含有重合体を加水分解してうることもできる。

本発明に用いる分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するゴム系有機重合体において、反応性ケイ素基は分子末端に存在することが好ましい。分子末端に反応性ケイ素基が存在するばあいには、形成される硬化物において架橋点間の分子鎖長が長くなるため、ゴム弾性特性が効果的にあらわれやすく、したがってエポキシ樹脂の脆さが改善されやすくなり、一方、

(A)成分主体のゴム硬化物のばあいには高強度物がえられ易くなる。

前記のことと(A)成分の具体例としては、たとえば特公昭45-38319号、昭48-12154号、同49-32673号、特開昭50-158599号、同51-73581号、同54-6098号、同55-13767号、同54-13768号、同55-82123号、同55-123620号、同55-125121号、同55-131021号、同55-131022号、同55-135135号、同55-137129号、同57-179210号、同59-191703号、同59-79220号、同59-79221号、同59-78222号、同59-78223号、同59-168014号などの公報に開示されているもののがあげられ、これらは有効に使用されるが、これらに限定されるものではない。

本発明に用いる(B)成分であるエポキシ樹脂としては、エピクロルヒドリン-ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリン-ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールAのグリシジルエーテルなどの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹

脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、D-オキシ安息香酸ブリシジルエーテルエステル型エポキシ樹脂、 α -アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、フタタン変性エポキシ樹脂、各種環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアミニン、N,N-ジグリシジル- ω -トルイシン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレンゲリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどのことを多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などのことを不飽和化合物のエポキシ化物などが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ樹脂が使用されうる。これらエポキシ樹脂のうちではとくに式: $-CH_2-CH_2-$
 \backslash
で示されるエポキシ基を少なくとも分子中に2個含有するものが、硬化に際し反応性が高く、

また硬化物が3次元的網目をつくりやすいなどの点から好ましい。さらに好ましいものとしてはビスフェノールA型エポキシ樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂類があげられる。

なお、本発明においてはエポキシ樹脂を硬化させる硬化剤を併用してもよいことは当然のことである。使用されうるエポキシ樹脂硬化剤としては、一般に使用されているエポキシ樹脂用硬化剤が使用されうる。このような硬化剤としては、たとえばトリエチレンテトラミン、テトラエチレンベンタミン、ジエナルアミノプロピルアミン、 N -アミノエチルペラジン、 α -キシリレンジアミン、 β -アエニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどのことをアミン類;3級アミン塩類;ポリアミド樹脂類;イミダゾール類;ジアンジアミド類;三フッ化ホウ素錯化合物類;無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル

酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ドデシニル無水コハク酸、無水ビロノリット酸、無水クロレン酸などのことを無水カルボン酸類;アルコール類;フェノール類;カルボン酸類などのことを化合物が例示されるが、これらに限定されるものでない。

前記硬化剤を使用するばあい、その使用量はエポキシ樹脂および硬化剤の種類により異なるが、(B)成分100部(重量部、以下同様)に対し、硬化剤を0.1~300部の範囲で目的に応じて使用すればよい。

本発明においては、エポキシ基と反応しうる官能基と反応性ケイ素基とを分子中に含有するシリコン化合物が、必須の(C)成分として使用される。

該シリコン化合物におけるエポキシ基と反応しうる官能基としては、具体的には1級、2級、3級のアミノ基;メルカプト基;エポキシ基;カルボキシル基などがあげられる。また、反応性ケイ素基としては、前記(A)成分において使用

されたのと同様の反応性ケイ素が使用されうるが、とくに取扱いの容易さなどの点からアルコキシシリル基が好ましい。

このようなシリコン化合物の具体例としては、たとえばア-アミノプロピルトリメトキシシラン、ア-アミノプロピルトリエトキシシラン、ア-アミノプロピルメチルクメトキシシラン、ア-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、ア-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルクメトキシシラン、ア-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、ア-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-ア-アミノプロピルトリメトキシシラン、ア-アニリノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有シラン類;ア-メルカブトプロピルトリメトキシシラン、ア-メルカブトプロピルメチルジメトキシシラン、ア-メルカブトプロピルメチルジエトキシシランなどのメルカブト基含有シラン類

;ア-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ア-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、ア-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ結合含有シラン類;β-カルボキシエチルトリエトキシシラン、β-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、H-β-(N-カルボキシメチルアミノエチル)-ア-アミノプロピルトリメトキシシランなどのカルボキシシラン類などがあげられる。これらシリコン化合物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

本発明においては、(B)成分であるエポキシ樹脂と、(A)成分である反応性ケイ素基を有するゴム系有機重合体と、(C)成分であるシリコン化合物とを有効成分として、硬化性樹脂組成物が調製される。

(A)成分に対する(B)成分の使用割合は重量比で(A)/(B)=100/1~1/100の範囲である。(A)/(B)の割合が1/100未満になると、エポキシ樹脂

硬化物の衝撃強度や強靭性の改良効果がえられがたくなり、(A)/(B)の割合が100/1をこえると、ゴム系有機重合体硬化物の強度が不充分となる。(A)成分と(B)成分との好ましい使用割合は、硬化性樹脂組成物の用途などにより異なるため一概にはきめられないが、たとえばエポキシ樹脂硬化物の耐衝撃性、可挠性、強靭性、耐候性などを改善するばあいには、(B)成分100部に対して(A)成分を1~100部、さらに好ましくは5~100部使用するのがよい。一方、(A)成分である反応性ケイ素基を有するゴム系有機重合体の硬化物強度を改善するばあいには、(A)成分100部に対して(B)成分を1~200部、好ましくは5~100部使用するのがよい。

本発明において、(C)成分であるシリコン化合物は、(A)成分および(B)成分に対して重量比で((A)+(B))/(C)=100/0.1~100/20の範囲、好ましくは((A)+(B))/(C)=100/0.2~100/10の範囲で使用される。

(A)成分、(B)成分および(C)成分を有効成分

とする硬化性樹脂組成物の調製法にはとくに限はない、たとえば(A)成分と(B)成分と(C)成分とを配合し、ミキサー、ロール、ニードルなどを用いて常温または加熱下で混練したり、選した溶剤を少量使用して成分を溶解させ、混合したりするなどの通常の方法が採用される。また、これら成分を適当に組合わせることにより、1液型や2液型の配合物をつくり使用することもできる。

本発明の硬化性樹脂組成物には、有効成分である(A)成分、(B)成分、(C)成分以外に、各種フィラー、可塑剤、(A)成分を硬化させるために通常使用されるシラノール結合触媒、老化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、顔料、発泡剤などが必要に応じて添加されうる。

たとえば添加剤としてフィラーを使用するばあいには、木粉、パルプ、木綿チップ、アスペスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、黒木ヶ

イニ、カーボンブラック、炭酸カルシウム、クレー、タルク、顕化ナタン、炭酸マグネシウム、石英、アルミニウム、漂粉水、フリント粉水、亞鉛水などが使用されうる。これらのフィラーは單独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

本発明の硬化性組成物は室温という低温でも硬化可能であり、また約100~150°C.という高温にして過硬化させることも可能であるので、目的に応じて低温から高温までの広い温度帯で硬化させ、使用することができる。とくに、エポキシ樹脂/エポキシ樹脂硬化剤の組合せで室温硬化しうるものを見れば、本発明の硬化性組成物から室温硬化で高強度硬化物がえられるという興味ある特徴が生ずる。さらに放状タイプのエポキシ樹脂を使用すれば、無溶剂型の硬化性組成物を容易に作製することができるという特徴が生ずる。

本発明の硬化性樹脂組成物の成形方法には特に限定はないが、(B)成分が(A)成分より多い

ばあいには、圧縮成形法、トランスクーラー成形法、射出成形法などのエポキシ樹脂の成形法として一般的に用いられている方法で成形することが好ましく、このような方法で成形すると、耐衝撃性、可挠性、強靭性などの改善された成形品、鋼強積層板や強化木などのような複層成形加工品などがえられる。また前記のごとき組成のはあいには、耐震強度の改善された接着剤、可挠性の改善された充填材料、ファイバーポードまたはパーティクルボード用の結合剤、塗料、シェルモールド用結合剤、ブレーキライニング用結合剤、砥石用結合剤、ガラス繊維や炭素繊維との組合せからなる複合材料などとしても好適に使用しうる。

一方、(A)成分が(B)成分より多いばあいには、天然ゴムなどの固体ゴムまたはポリウレタンのようなゴム系液状ポリマーの成形で通常使用されている方法などで成形することが好ましく、このような方法で成形すると強度などの改善されたゴム成形品、ゴム状充填体などがえられる。

また(A)成分が(B)成分より多いばあいには、ゴム系接着剤、シール材、粘着剤などとしても好適に使用しうる。

つぎに本発明の硬化性樹脂組成物を実施例によるとづき説明する。

製造例1

平均分子量3000のポリブロピレンオキシド300gを攪拌機付フラスコに仕込み、ついでトリエンジイソシアート26gとジブチルスズジラクレート0.2gとを加え、100°Cで5時間チッ素ガス気流下にて攪拌しながら反応させた。そのうちア-アミノブロヒルトリエトキシシラン22.1gを加え、100°Cで3時間攪拌しながら反応させ、平均分子量約6800、東洋にトリエトキシリル基を有し、分子中に約2個の反応性ケイ素基を有するポリエーテルをえた。

製造例2

アリルニーテル基を全末端の97%に導入した平均分子量8000のポリブロピレンオキシド800gを攪拌機付耐圧反応容器に入れ、メチルジメト

キシシラン19gを加えた。ついで塩化白金銀触媒溶液(H₂PtCl₆·6H₂Oの8.9gをイソブロヒルアルコール18mlおよびテトラヒドロフラン160mlに溶解させた溶液)0.34mlを加えたのたち、80°Cで5時間反応させた。

反応溶液中の残存未反応ケイ素基の量をIRスペクトル分析法により定量したところ、ほとんど残存していなかった。またNMR法によりケイ素基の定量をしたところ、分子末端に

CH₃
(CH₂O)₂SiCH₂CH₂CH₂O-基を1分子当たり約1.7個有するポリブロピレンオキシドがえられた。

製造例3

平均分子量3000のポリブロピレンオキシドトリオール300gを攪拌機付フラスコに仕込み、ついで金属ナトリウム9.2gおよびキシレン600mlを仕込み、チッ素気流下で120°C×5時間処理した。そのうち80°Cにし、クプロモノタン17.4gを添加し、5時間反応させた。ついでアクリ

ル酸クロライド35.2gを添加し、80°Cで6時間反応させたのち蒸溜にて粗し、過剰により塩を除去した。エバッケーターでキシンを除去し、平均分子量約6100。ヨウ素価分析の結果、1分子当たり約4個のCH₂=CHCO₂基を分子末端に有する重合体を得た。

えられた重合体61gを攪拌機付フラスコに仕込み、ア-アミノプロピルトリメトキシシラン5.4gを加え、110°Cで10時間反応させ、平均分子量約5600、分子末端に1分子当たり約3個のトリメトキシシリル基を有するポリエーテルを得た。

製造例4

全末端の90%がCH₂=CHCO₂基である平均分子量が8000であるポリブロビレンオキシド100gを反応容器にとり、ジメトキシメチルシラン1.77g、塩化白金(II,PtCl₆·6H₂O)の10%イソブロバノール溶液0.013gを添加したのち、80°Cに昇温し、4時間反応させた。IRスペクトルをとり、2100cm⁻¹付近のSi-H吸収の消失を確

認したのち反応を終了させた。

反応物のヨウ素価は2.0であり、この値から計算すると、えられた反応物1分子当たり平均して1.2個の反応性シリコン官能基と0.6個の混合性不飽和基が含有されていた。

該反応物100gを反応容器にとり、減圧下で脱揮し、チップ置換を行ない、90°Cまで加温、攪拌したのち、別に調製しておいたア-ブチルアクリレート95.4g、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸トリアクリレート1.8g、ア-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン1.5g、ア-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン2.3gおよび2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(以下、AIBNといふ)0.5gとからなる混合溶液をチップ置換気下で2時間かけて滴下した。滴下終了後、15分後および30分後にそれぞれAIBN 0.25gずつを4重量倍のアセトンに溶解して追加した。追加終了後、30分間攪拌を経け重合反応を終了させた。

えられた反応物は微黄色の透明な粘稠な液体

で、ガスクロマトグラフ分析(以下、GC分析という)による残存モノマー量0.6%、粘度480P(23°C)であった。

製造例5

ブチルアクリレート80g、酢酸ビニル20g、ア-メタクリロイルオキシプロピルジメチルシラン2.3g、ア-メルカプトプロピルジメチルジメトキシシラン1.8gおよびアゾビス-2-(6-メチルジエトキシシリル)-2-シアノヘキサン1.0gを混合・攪拌し、均一に溶解させた。該混合物25gを攪拌機および冷却管付の200ml4つロフラスコに入れ、チップガスを通じながら油浴で80°Cに加熱した。数分後重合が始まり発熱したが、その発熱が強やかになってから残りの混合液を滴下ロートを用いて、3時間かけて徐々に滴下して重合させた。発熱が認められなくなった時点で重合を終了した。

えられた粗状ポリマーをゲルバーミエイシンクロマトグラフ(GPC)で分析したところ、平均分子量が約11000であった。

実施例1 および比較例1~2

エピコート828(油化シェルエポキシ(株)製)のビスフェノールA型エポキシ樹脂50部、製造例2でえられたポリマー100部、2,2'-メチレン-1-ビス-(4-メチル-6-1-ブチルフェノール)1部、2,4,8-トリス-(ジメチルアミノメチル)フェノール2.5部、H-β-(アミノエチル)-ア-アミノブロピルトリメトキシシラン2.5部、クアチルスズジラクレート1部をよく混合したのち、ポリエチレン製の型枠に気泡のはいらないように注意深く流し込み、23°Cで7日間硬化させ、さらに50°Cで7日間硬化させ、厚さ2mmの硬化物シートを得た。

該硬化物シートからJIS K 8301に準拠して3号形ダンベルを打ちきり、引張速度500mm/分で破断強度(T_b)、破断時伸び(E_b)を測定したところ、T_b 75kg/cm²、E_b 180%という高強度のゴム強化物がえられた。

ちなみに、H-β-(アミノエチル)-ア-アミノ

プロピルトリノトキシシランを使用しない以外は全く同じ条件で硬化物をつくり、同じ操作で硬化物の T_B を測定すると 7 kg/cm^2 、また $N-\beta-(\text{アミノエチル})-\gamma-\text{アミノプロピルトリノトキシシラン}$ は使用するがエピコート 828 を使用しない以外は全く同じ条件で硬化物をつくり、同じ操作で硬化物の T_B を測定すると、 $T_B = 5 \text{ kg/cm}^2$ といずれも既强度の硬化物がえられなかつた。

実施例 2～5

実施例 1において用いた製造例 2 でえられたポリマーのかわりに、製造例 1、製造例 3、製造例 4 および製造例 5 でえられたポリマーをそれぞれ使用した以外は実施例 1 と同様にして硬化物シートを作製し、 T_B および E_B を測定した(それぞれ実施例 2～5 に相当)。それらの結果を第 1 表に示す。

第 1 表

実施例 番号	2	3	4	5	試験例 4 で えられたもの	
					製造例 1 で えられたもの	試験例 4 で えられたもの

実施例 6～8

実施例 1において用いた $N-\beta-(\text{アミノエチル})-\gamma-\text{アミノプロピルトリノトキシシラン}$ のかわりに、 $\gamma-\text{アミノプロピルトリエトキシシラン}$ 、 $\gamma-\text{グリシドキシプロピルトリノトキシシラン}$ および $\gamma-\text{メルカブトプロピルトリノトキシシラン}$ をそれぞれ使用した以外は実施例 1 と同様に硬化物シートを作製し、 T_B および E_B を測定した(それぞれ実施例 6～8 に相当)。それらの結果を第 2 表に示す。

【以下余白】

第 2 表

実施例 番号	6	7	8	試験例 4 で えられたもの	
				製造例 1 で えられたもの	試験例 4 で えられたもの
シリコン 化合物 (部)	$\gamma-\text{アミノプロピルトリエトキシシラン}$ (4)	$\gamma-\text{グリシドキシプロピルトリノトキシシラン}$ (6)	$\gamma-\text{メルカブトプロピルトリノトキシシラン}$ (4)		
引張 強度 (kg/cm ²)	8.2	3.1	7.2		
伸び (%)	420	410	430		

実験例9~11

実験例1で用いたエポキシ樹脂(エピコート828)およびエポキシ樹脂用硬化剤(2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール)の種類と量をえた以外は実験例1と同様にして、硬化物シートを作製し、 T_B および E_B を測定した。それらの結果を第3表に示す。

〔以下余白〕

実験番号	第3表		
	9	10	11
エポキシ樹脂 （部）	エピコート828 （30） *1	エピコート1001 （20） *2	エピコート （10） *3
エポキシ樹脂 用硬化剤 （部）	G-624 （15） *4	TETA （2） *5	DMP-30 （1.5） *6
引張強度 （kg/cm ² ）	5.8	4.3	2.3
伸び （%）	4.80	4.00	5.60

注：*1,2:ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化ショールエポキシ(株)製)
*3:フェノールノボラック型エポキシ樹脂(東京化成(株)製)

*4:アミド樹脂(東京化成(株)製)

*5:トリエチレントリミン

*6:2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール

実験例12

製造法1でえられたポリマー25部、2,2'-アクリレン-ビス-(4-メチル-6-ト-ブチルフェノール)0.5部、エピコート828 100部、イソホロジアミン25部、水0.05部、ジブチルスズジラウレート1部、N-B-(アミノエチル)ア-アミノプロピルトリメトキシシラン4部を配合してよく混合したのち脱脂し、ポリエチレン製型枠に流し込み、50℃で1日硬化させ、さらに150℃で2時間硬化させ、アイソット衝撃強度を測定したところ、6.1kgcm/cm²であった。

実験例13~30および比較例3~4

反応性ケイ素基を有する高分子として製造例2でえられたポリマー10g、エポキシ樹脂としてエピコート828 5g、ノクラックHS-6(大内新興化学(株)製)のビスフェノール型酸化防止剤)0.10g、シリコン化合物としてN-B-(アミノエチル)-ア-アミノプロピルトリメトキシシラン0.25g、エポキシ樹脂硬化剤として2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(以下、

DMP-30といふ)0.50g、シラノール組合触媒として#918(三共有机合成(株)製)の有機スズ系化合物0.20gをよく混合した組成物を用い、JIS K 6850およびJIS K 6854に記載されている方法にしたがって接着剤としての評価を行なった。

引張せん断試験用に、JIS K 4000のアルミニウム板A-1050P、100×25×2mmの試験片を用い、上記組成物をヘラで塗布して貼合わせ、手で圧着し、試験サンプルを作製した。

耐離接着強さはT形耐離試験にて評価したが、JIS K 4000のアルミニウム板A-1050P、200×25×0.1mmの試験片を用いて上記組成物をヘラで約0.5mmの厚さに塗布して貼合わせ、5kgのハンドローラーを用いて長き方向に往復しないように5回圧着した。

これらの接着試験サンプルを23℃で1日、さらに50℃で3日間硬化させし、引張試験に供した。ただし引張速度は、引張せん断試験のはあいには50mm/min、T形耐離試験のはあいには200mm/minに設定した。

えられた結果を第4表に示す。

さらに、第4表に示すように配合組成を変えたばかり(実施例14~30)ならびに比較例として反応性ケイ素基を有する高分子およびシリコーン結合触媒を用いたエピコート828 50部とDMP-30 5部とシリコン化合物

($\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) 1部とノクラックNS-6 1部とを用いたばあい(比較例3)および市販エポキシ系接着剤(コニシ(株)製のEセットN)だけを用いたばあい(比較例4)について前記と同様にして測定した。結果を第4表に示す。

なお第4表のStann BLおよびStann SB65はいずれも三共有機合成(株)の有機スズ系化合物、LF 101は東京ファインケミカル(株)製の有機スズ系化合物、DBTAはジアカルスズシアセチルアセトナート、ケローブSはホープ製薬(株)製の有機アルミニウム系化合物、ALCHは川研ファインケミカル(株)製の有機アルミニウム系化合物、TETAはトリエチレンテトロミン、TD982は大日本インキ化学(株)製のポリアミド樹脂である。

第4表

実施例 番号	配 合 组 成 ^①				引張せん断強さ (kg/cm) (n=2)	T形剥離強さ (kg/cm) (n=2)
	シリノール結合触媒 (部)	エポキシ樹脂硬化剤 (部)	シリコン化合物 (部)	成 分		
13	#918 (2)	DMP-30 (5)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (2.5)	(2.5)	110	12.0
14	#918 (1)	TETA (5)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1.5)	(1.5)	65	4.0
15	#918 (1)	TD-982 (10)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1.5)	(1.5)	75	6.5
16	Stann BL (2)	DMP-30 (5)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (2.0)	(2.0)	90	9.0
17	Stann BL (2)	DMP-30 (5)	$\text{HSC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1.5)	(1.5)	70	7.5
18	Stann SB65 (2)	TETA (5)	$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3$ (1.5)	(1.5)	60	4.5
19	LF101 (2)	DMP-30 (5)	$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1.0)	(1.0)	130	12.0
20	LF101 (0.5)	DMP-30 (5)	$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHHC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (0.5)	(0.5)	120	12.5
21	LF101 (0.5)	TETA (5)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1.0)	(1.0)	70	4.8
22	LF101 (1.0)	DMP-30 (5)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{Si}(\text{OCH}_2)_3$ (1.0)	(1.0)	80	7.2
23	LF101 (1.0)	DMP-30 (5)	$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1.5)	(1.5)	110	9.5
24	DBTA (2)	DMP-30 (5)	$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (0.5)	(0.5)	120	12.5
25	DBTA (1)	TETA (5)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1.0)	(1.0)	73	5.1
26	DBTA (1)	TD-982 (10)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1.0)	(1.0)	70	6.5
27	DBTA (1)	DMP-30 (5)	$\text{HOOC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3$ (2.0)	(2.0)	70	7.3
28	ケローブS (2)	DMP-30 (5)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1.0)	(1.0)	110	6.5
29	ケローブS (1)	DMP-30 (5)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1.0)	(1.0)	120	7.2
30	ALCH (2)	DMP-30 (5)	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1.0)	(1.0)	95	6.3
比較例3 比較例4					50 122	簡単にはがれ測定不能 簡単にはがれ測定不能

(注) *1 製造例2のポリマー 100部、エピコート828 50部、ノクラックNS-6 1部に対する部数

第4表より明らかのように、本発明の組成物は、(A)成分である製造例2でえられたポリマーを使用しない比較例3、4のばわいにくく、引張せん断強度をそこなうことなく、丁形剝離強度が著しく優れた接着組成物を与えることがわかる。

製造例5

実験例13でシリコン化合物を使用しない以外は実験例13と全く同様にして、テストサンプルを作製し、接着性の評価をしたところ、引張せん断強度で $18\text{kg}/\text{cm}^2$ 、丁形剝離強度で $3.2\text{kg}/\text{cm}$ という結果がえられた。

この結果から、シリコン化合物を添加したばかりの物性の改善の程度が大きいことがわかる。

製造例6～8

製造例2でえられたポリマー75gを反応容器にとり、減圧下で脱揮してチッパ装置を行ない90℃まで加温・搅拌したのち、別に調整しておいたn-ブチルアクリレート24.5g、ア-ノルカブトプロピルメチルジメトキシシラン0.4g、

AIBN 0.1gからなる混合物を、チッパ装置気下で1時間かけて滴下した。滴下終了15分後および30分後にそれぞれAIBN 0.0025gづつを4倍量のアセトンに溶解して追加した。追加終了後30分間攪拌を続け、重合反応を終了させた。

えられた反応物は粘稠な無色透明な液体で、GC分析による残存モノマー量0.9%、粘度260P(23℃、B型粘度計による)であった。

滴下するアクリル系モノマーの組成を第5表に示すように変更した他は上記と同様にして、第5表に示す特性を有する製造例7、8のポリマーを合成した。

なお第5表中のBAはn-ブチルアクリレート、MRDMSはア-ノルカブトプロピルメチルジメトキシシラン、ANはアクリロニトリルを示す。

[以下余白]

製造例9～12

n-ブチルアクリレート95.84g、ア-ノルカブトプロピルメチルジメトキシシラン2.02g、ア-ノタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン1.57g、キオペンテルグリコールジアクリレート0.30g、AIBN 0.25gを混合攪拌し、均一に溶解させた。該混合物30gを攪拌機および冷却管付の200ml4つロフラスコに入れ、チッパガスを通しながら油浴で80℃に加熱した。数分後重合が始まり発熱したが、その発熱が様やかになってから残りの混合物を滴下ロートを用いて3時間かけて徐々に滴下して重合させた。滴下終了15分後および30分後にAIBN 20%アセトン溶液を60mlづつ加え、さらに30分間加熱攪拌を続け、重合反応を完了させた。

えられた重合体は無色透明の粘稠液で、GC分析による残存モノマー量は2.5%、粘度300P(23℃、B型粘度計による)であった。

モノマー組成を第6表に示すように変更した他は上記と同様にして第6表に示す特性を有す

第5表

製造 番 号	製造例2の ポリマー (g)	アクリル系モノマーの組成 (g)		反応 モ ノ マ ー (%)	粘 度 (P, 23℃)
		残存モノマー (%)	新規モノマー (%)		
6	75	BA 24.5, MRDMS 0.4 AIBN 0.1	0.9	0.9	260
7	75	BA 19.6, AN 4.9 MRDMS 0.4, AIBN 0.1	1.1	4.10	
8	50	BA 47.13, MRDMS 1.62 AIBN 0.4	0.8	235	

る製造例10~12のポリマーを合成した。

なお第6表中のBAはn-ブチルアクリレート、
MRDMSはア-メルカプトプロピルメチルジメトキ
シシラン、MCDSはア-メタクリロキシプロピル
メチルジメトキシシラン、NPGDAはネオベンチ
ルグリコールジアクリレート、VDMSはビニルメ
チルジメトキシシラン、DVDSは1,1,3,3-テトラ
メチル-1,3-ジビニルジシロキサン、VTESはビ
ニルトリエトキシシランを示す。

【以下余白】

第 6 表

試験例 番号	モノマー組成 (%)	反応 温度	
		残存モノマー (%)	粘度 (P·21°C)
9	BA 95.84、MRDMS 2.02 MCDS 1.57、NPGDA 0.30、 AIBN 0.25	2.5	300
10	BA 95.05、MRDMS 2.68 VDMS 1.96、AIBN 0.30	1.7	180
11	BA 94.57、MRDMS 1.99 DVDS 1.03、VTES 2.11 AIBN 0.20	1.2	630
12	BA 96.89、MRDMS 1.37 VDMS 1.50、AIBN 0.25	2.8	470

実施例31~44

製造例6~12でえられたポリマーを用いて接着剤としての評価を行なった。試験サンプル作製法は実施例13~30と同様にして行なった。結果を第7表に示す。

【以下余白】

第 7 表

実施例番号	配 合 组 成 ^{*1}				引張せん断強さ (kg/cm) (n=2)	T形剥離強さ (kg/cm) (n=2)
	使用ポリマーの製造例番号	シラノール結合触媒 (部)	エボキシ樹脂硬化剤 (部)	シリコン化合物 (部)		
31	6	#918 (2)	DMP-30	⑤ NH ₂ C ₂ H ₄ NHC ₂ H ₆ Si(OCH ₃) ₃ (1)	75	6.3
32	6	Stann BL (1)	TETA	⑤ NH ₂ C ₂ H ₄ Si(OCH ₃) ₃ (1.5)	50	3.6
33	7	#918 (1)	TETA	⑤ NH ₂ C ₂ H ₄ NHC ₂ H ₆ Si(OCH ₃) ₃ (1)	65	3.1
34	7	LF101 (1.5)	DMP-30	⑤ NH ₂ C ₂ H ₄ NHC ₂ H ₆ Si(OCH ₃) ₃ (1)	85	3.5
35	8	#918 (2)	DMP-30	⑤ NH ₂ C ₂ H ₄ NHC ₂ H ₆ Si(OCH ₃) ₃ (1)	68	4.9
36	8	LF101 (1)	DMP-30	⑤ CH ₃ CH ₂ OC ₂ H ₅ Si(OCH ₃) ₃ (1.5)	55	4.1
37	9	#918 (1)	TETA	⑤ NH ₂ C ₂ H ₄ NHC ₂ H ₆ Si(OCH ₃) ₃ (0.5)	53	1.5
38	9	DBTA (1)	TD982	⑥ NH ₂ C ₂ H ₄ NHC ₂ H ₆ Si(OCH ₃) ₃ (0.5)	43	1.1
39	10	#918 (1)	DMP-30	⑤ NH ₂ C ₂ H ₄ NHC ₂ H ₆ Si(OCH ₃) ₃ (0.5)	53	1.3
40	10	Stann SB65 (1.5)	TETA	⑤ HSC ₂ H ₆ Si(OCH ₃) ₃ (2.0)	45	0.9
41	11	#918 (2)	DMP-30	⑤ NH ₂ C ₂ H ₄ Si(OCH ₂ CH ₃) ₃ (1.5)	54	1.3
42	11	Stann BL (1.5)	DMP-30	⑤ NH ₂ C ₂ H ₄ NHC ₂ H ₆ Si(OCH ₃) ₃ (1.0)	42	1.0
43	12	#918 (1)	DMP-30	⑤ HOOC ₂ H ₅ Si(OCH ₂ CH ₃) ₃ (2.0)	51	1.7
44	12	LF101 (1)	TD982	⑥ NH ₂ C ₂ H ₄ NHC ₂ H ₆ Si(OCH ₃) ₃ (0.5)	47	1.4

(注) *1 製造例番号記載の製造例でえられたポリマー 100部、エピコート828 50部、ノクラックNS-6 1部に対する部数

【発明の効果】

本発明の効果性樹脂組成物を用いて硬化物を用いて硬化物を製造すると、エボキシ樹脂硬化物における脆いという欠点や、反応性ケイイ素基を含有するゴム系有機重合体硬化物における強度が小さいというような欠点が解決される。

特許出願人 雄源化成工業株式会社

代理人弁理士 朝日奈宗太 他1名